

[0006]

[Mode for carrying out the invention] It is known that sucrose fatty acid ester is effective in prevention from crystal transition of cocoa fat. Many of hydroxyl groups of the sucrose which are hydrophilic groups of sucrose fatty acid ester exist in a glucopyranose ring or fructofuranose ring, and each direction to the ring is fixed. It is thought that the fatty acids bonded to the hydroxyl groups work as a template of a cocoa fat V type crystal. For example, if attention is paid to carbon atoms at the 2', 3', and 4' position of the glucosylpyranose group of sucrose and the hydroxyl groups bonded to them (hereinafter referred to as "area A"), the bond angle of the C-C combination between the 3' carbon and the 2' and 4' carbon is 109.28° , and the structure of area A has the same structure as glycerin. It seems that the area A of the sucrose fatty acid ester esterified with fatty acid is easily incorporated in a fat crystal because fats and oils including cocoa fat are triacyl glycerin in which all of three hydroxyl groups are bonded to fatty acid by a ester bond. However, since the hydroxyl groups of area A are equatorial hydroxyl groups of which directions are fixed, the direction of the ester bonds in which fatty acids are bonded to these hydroxyl groups is also fixed. As a result, the conformation of the fatty acid groups of the triacyl glycerin molecule which interacts to area A is fixed, and a crystal of fats-and-oils has a fixed crystal form. Specifically, the area A of sucrose fatty acid ester can serve as a template of a crystal of fats-and-oils. It seems that sucrose fatty acid ester inhibits the crystal transition of cocoa fat according to this templating effect. Since it is thought that the ester bond of which the direction is fixed shows the templating effect, the area of the 3 or 4 position of a fructosylfructose group of sucrose is also considered to show the templating effect. In summary, it is preferable that a hydroxyl group should not take a voluntary irrespective of rotation of a main chain.

[0012] Examples 1 and 2, and Comparative Examples 1 to 6

680 g (32% of total fats-and-oils content) of sweet chocolate dough (raw-material composition: cocoa butter 32%, cacao part non-fat 18%, sugar 50%, lecithin 0.3% and vanillin 0.03%) was put into the ball, and it was dissolved at 55°C. To this, cocoa butter 20g to which a predetermined amount of emulsifier shown in Table 1 was dissolved was added, and then the mixture was uniformly stirred to be dissolved well. It was allowed to stand in a homoiothermal box at 40°C overnight (34% of total fats-and-oils content). At a room temperature of 20-23°C, two third of the chocolate was kneaded thoroughly on a marble stand having a surface temperature of 21°C. Tempering was carried out up to around 26°C to generate a cocoa butter crystal, and then the chocolate obtained was returned to a ball to mix it with the remaining one-third chocolate. The whole chocolate dough was mixed uniformly, and then the dough was poured to a heart-shaped mold having a size of 10cm. Bubbles were removed and then the dough was cooled in the refrigerator (about 5°C) for 40 minutes. The chocolate taken out from the mold was subjected to the one-week aging treatment at 20°C and then subjected to the bloom test. The bloom test was carried out by preserving the aged chocolate under the conditions in which the temperature is periodically changed with a cycle of 32°C for 12 hours and 20°C for 12 hours. The conditions of the chocolates were observed regularly, and then the time when the fat bloom occurs was measured. The phenomenon in which the chocolate surface has white powder, and white spots occurred in the chocolate surface were identified as bloom.

[0013]

Table 1: Bloom inhibition effects for chocolate - days taken until the bloom occurs (0.5% emulsifier/chocolate)

Example 1	Sorbitan Ester Fatty acid composition (C16: 32%, C18: 24%, C18': 42%) HLB: 3 Bloom-occurring days: 21 days
Example 2	Sorbitan Ester Fatty acid composition (C16: 45%, C18: 11%, C18': 43%) HLB: 3 Bloom-occurring days: 20 days
Comparative Example 1	No emulsifier added Bloom-occurring days: 2 days
Comparative Example 2	Sorbitan Ester

	Fatty acid composition (C16: 30%, C18: 70%) HLB: 3 Bloom-occurring days: 8 days
--	--

[0014]

Table 1 (continued): Bloom inhibition effects for chocolate - days taken until the bloom occurs (0.5% emulsifier/chocolate)

Comparative Example 3	Sucrose fatty acid ester Fatty acid composition (C16: 30%, C18: 70%) HLB: 1 Bloom-occurring days: 4 days
Comparative Example 4	Sucrose fatty acid ester Fatty acid composition (C18': 73%, others: 27%) HLB: 1 Bloom-occurring days: 2 days
Comparative Example 5	Sucrose fatty acid ester Fatty acid composition (C16: 32%, C18: 24%, C18': 42%) HLB: 1 Bloom-occurring days: 14 days
Comparative Example 6	Sucrose fatty acid ester Fatty acid composition (C16: 45%, C18: 11%, C18': 43%) HLB: 1 Bloom-occurring days: 11 days

[0015] In the tables, C16 represents palmitic acid, C18 represents stearic acid, and C18' represent oleic acid.

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-92780

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月6日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 1 1 B 5/00

C 1 1 B 5/00

A 2 3 G 1/00

A 2 3 G 1/00

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平9-253033

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月18日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 葛城 俊哉

神奈川県横浜市青葉区橋志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 晴司

(54) 【発明の名称】 カカオ油脂の結晶転移抑制剤

(57) 【要約】

【課題】 新たなファットブルームの防止方法が求められていた。

【解決手段】 結合した脂肪酸のうち10～70モル%が不飽和脂肪酸、残りが飽和脂肪酸であり、かつジエステル以上の成分が50%以上であるようなソルビタン脂肪酸エステルであることを特徴とするカカオ油脂の結晶転移抑制剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結合した脂肪酸のうち10～70モル%が不飽和脂肪酸、残りが飽和脂肪酸であり、かつジエステル以上の成分が50%以上であるようなソルビタン脂肪酸エステルであることを特徴とするカカオ油脂の結晶転移抑制剤。

【請求項2】 不飽和脂肪酸がオレイン酸であり、飽和脂肪酸がパルミチン酸および／またはステアリン酸である請求項1に記載のカカオ油脂の結晶転移抑制剤。

【請求項3】 結合した脂肪酸のうち10～70モル%が不飽和脂肪酸、残りが飽和脂肪酸であり、かつジエステル以上の成分が50%以上であるようなソルビタン脂肪酸エステルをチョコレートに含有することによりファットブルームを防止する方法。

【請求項4】 不飽和脂肪酸がオレイン酸であり、飽和脂肪酸がパルミチン酸および／またはステアリン酸であることを特徴とする請求項3記載のファットブルームを防止する方法。

【請求項5】 結合した脂肪酸のうち10～70モル%が不飽和脂肪酸、残りが飽和脂肪酸であり、かつジエステル以上の成分が50%以上であるようなソルビタン脂肪酸エステルを含有するチョコレート。

【請求項6】 不飽和脂肪酸がオレイン酸であり、飽和脂肪酸がパルミチン酸および／またはステアリン酸であることを特徴とする請求項5記載のチョコレート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はカカオ油脂の結晶転移抑制剤に関し、より詳細にはカカオ油脂を用いたチョコレートのファットブルーム防止剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 チョコレートは溶解したカカオ油脂と砂糖の微細な結晶を混練し、冷却して固めたものである。カカオ油脂は多くの結晶多形を持ち、チョコレートではカカオ油脂がV型と呼ばれる結晶形になっていることが色艶、口どけ等の点から必須である。ところがチョコレートはその保存中にカカオ油脂がV1型に転移を起こし、粗大な結晶が生じて、白く粉がふいたような状態になることがしばしばみられる。この現象はファットブルームと呼ばれ、チョコレートの商品価値を著しく減じるため、ショ糖脂肪酸エステルを用いる方法等、様々な防止方法が試されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ファットブルームの防止のため様々な防止方法が試されてきたが、その効果はまだ充分ではなかった。そのため、新たなファットブルームの防止方法が求められていた。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは鋭意検討の結果、本発明を完成するに至った。即ち本発明の要旨

は、結合した脂肪酸のうち10～70モル%が不飽和脂肪酸、残りが飽和脂肪酸であり、かつジエステル以上の成分が50%以上であるようなソルビタン脂肪酸エステルであることを特徴とするカカオ油脂の結晶転移抑制剤に存する。

【0005】 本発明の別の実施の形態としては、(1) 結合した脂肪酸のうち10～70モル%が不飽和脂肪酸、残りが飽和脂肪酸であり、かつジエステル以上の成分が50%以上であるようなソルビタン脂肪酸エステルをチョコレートに含有することによりファットブルームを防止する方法、および(2) 結合した脂肪酸のうち10～70モル%が不飽和脂肪酸、残りが飽和脂肪酸であり、かつジエステル以上の成分が50%以上であるようなソルビタン脂肪酸エステルを含有するチョコレートが挙げられる。上記発明においては、不飽和脂肪酸がオレイン酸であり、飽和脂肪酸がパルミチン酸および／またはステアリン酸であることが好ましい。

【0006】

【発明の実施の形態】 カカオ油脂の結晶転移防止にはショ糖脂肪酸エステルが有効なことが知られている。ショ糖脂肪酸エステルの親水基であるショ糖の水酸基の多くはグルコピラース環もしくはフラクトフラノース環に存在し、それぞれの環に対する向きは固定されている。これらの水酸基に結合した脂肪酸はカカオ油脂V型結晶の鑄型として働いているものと考えられる。例えば、ショ糖のグルコシルピラノース基の2'、3'、および4'位の炭素およびそれに結合する水酸基に着目すると（これをA領域とする）3'の炭素の2'および4'位の炭素とのC-C結合の結合角は109.28°であり、A領域の構造はグリセリンと同じ構造をしている。カカオ油脂を始めとする油脂はグリセリンの3つの水酸基が全て脂肪酸とエステル結合したトリアシルグリセリンであるので、脂肪酸によってエステル化されたショ糖脂肪酸エステルのA領域は油脂結晶中に取り込まれやすいと思われる。ところが、A領域の水酸基はエカトリアルな水酸基であって向きが固定されているので、この水酸基に脂肪酸が結合した場合のエステル結合の方向も固定されており、その結果、A領域に相互作用するトリアシルグリセリン分子の脂肪酸基のコンフォメーションが規定されてしまい、油脂結晶は一定の結晶形となる。すなわちショ糖脂肪酸エステルのA領域は油脂結晶の鑄型となり得る。ショ糖脂肪酸エステルはこの鑄型効果によってカカオ油脂の結晶転移を抑制しているものと思われる。実際には方向が固定されたエステル結合であれば鑄型効果を示すと考えられるので、ショ糖のフラクトシルピラノース基の3、4位の領域も鑄型効果を示すと考えられる。すなわち、主鎖の回転に伴って水酸基が自由な向きをとれないことが好ましいと考えられる。

【0007】 また、脂肪酸の種類も重要でショ糖脂肪酸エステルの中でもパルミチン酸、ステアリン酸、あるいは

はそれらとオレイン酸の混合エステルが効果が強い。特に効果が強いのはオレイン酸とパルミチン酸、ステアリン酸の片方もしくは双方との混合エステルである。これはカカオ油脂の主成分が、パルミチン酸がグリセリンの1、3位の炭素にエステル結合し、2位にオレイン酸が結合したPOP型、もしくは1、3位にステアリン酸、2位にオレイン酸が結合したSOS型のトリアシルグリセリンであるためと思われる。すなわち、ショ糖脂肪酸エステルの鑄型構造に存在する脂肪酸基がステアリン酸とオレイン酸が隣り合うか、パルミチン酸とステアリン酸が隣り合う構造の方がそれぞれSOS、POPと親和性が高いためと考えられる。

【0008】以上のことから、カカオ油脂の結晶転移に最も有効な物質は(1)向きが固定されたエステル結合を持つこと、(2)向きが固定されたエステル結合がC-C結合によって結ばれた隣り合う炭素原子の双方に存在し、一つがステアリン酸もしくはパルミチン酸であり、もう一つがオレイン酸であること、が重要と考えられる。

【0009】本発明者らは以上のような特徴を持つ物質を鋭意検討し、ソルビタンの不飽和脂肪酸と飽和脂肪酸の混合エステルがカカオ油脂の結晶転移を顕著に抑制することを見出した。このソルビタン脂肪酸エステルではソルビタンの3位もしくは4位の炭素におけるエステル結合が鑄型効果を持つものと推測される。またピラノース環とフラノース環二つを持つショ糖に比べ、ソルビタンはコンパクトであり、油脂と相互作用する際に立体障害が少ないのでより有効に働くと考えられる。また、ソルビタンの3、4位に飽和および不飽和脂肪酸が各々エステル結合していることが高い効果を生むことになるので、少なくともジエステル以上のエステル化度が必要となる。その割合は50%以上が好ましい。また、ソルビタン脂肪酸エステルは、HLB値が5以下であることが好ましく、より好ましくは4以下、特に好ましくは3以下である。

【0010】ソルビタンエステルは、ソルビトールと脂肪酸をアルカリ触媒の存在下で加熱したり、精製された

ソルビタンと脂肪酸をアルカリ触媒存在下で加熱するといった方法で製造される。また用いる脂肪酸としては、パルミチン酸とオレイン酸、ステアリン酸とオレイン酸、パルミチン酸とステアリン酸とオレイン酸の組み合わせが特に有効であるが、オレイン酸の他の脂肪酸に対する比率が10モル%以上のときに顕著な効果の序章が見られ、70モル%を超えると効果は逆に弱くなる。好ましくは20~60モル%が良い。

【0011】

10 【実施例】以下に本発明を実施例により、更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0012】実施例1~2及び比較例1~6

原料組成(ココアバター32%、カカオ分非脂肪18%、砂糖50%、レシチン0.3%、パニリン0.03%)のスイートチョコレート生地680g(全油脂含量32%)をボールに入れ、55℃にて溶解した。これに、ココアバター20gに第1表に示した所定量の乳化剤を溶解したものを加えて均一に攪拌し、よく溶解した後、一晩40℃の恒温箱に保存した(全油脂含量34%)。室温20~23℃、マーブル台表面温度21℃において、2/3のチョコレートをマーブル台上にて、よくこね26℃前後までテンパリングしながらココアバター結晶を出した後、ボールに戻して残りの1/3と合わせた。30℃にて、チョコレート全体をよくかき混ぜて均一にした後、生地を差渡し10cmのハート型に流し、泡ぬきをして冷蔵庫(約5℃)で40分冷却した。型抜きしたチョコレートは、20℃にて1週間エージングした後、ブルーム試験を実施した。ブルーム試験は、エージングしたチョコレートを、32℃にて12時間、20℃で12時間を1サイクルとする周期的温度変化条件下に保存し、経時的にチョコレートの状態を目視にて観察、何サイクル目にブルームが発生するかを測定した。ブルームは、チョコレートの表面が白く粉を吹いたような状態、及び表面に生じた白い斑点を評価した。

【0013】

【表1】

表-1 チョコレートに対する乳化剤のブルーム抑制効果
ブルーム発生までの日数（乳化剤量0.5%／チョコレート）

実施例1	ソルビタンエステル 構成脂肪酸組成 (C16:32%, C18:24%, C18':42%) HLB:3 ブルーム発生日数:21日
実施例2	ソルビタンエステル 構成脂肪酸組成 (C16:45%, C18:11%, C18':43%) HLB:3 ブルーム発生日数:20日
比較例1	乳化剤無添加 ブルーム発生日数:2日
比較例2	ソルビタンエステル 構成脂肪酸組成 (C16:30%, C18:70%) HLB:3 ブルーム発生日数:8日

【0014】

【表2】

表-1 (続き) チョコレートに対する乳化剤のブルーム抑制効果
ブルーム発生までの日数 (乳化剤量0.5%/チョコレート)

比較例3	ショ糖脂肪酸エステル 構成脂肪酸組成 (C16:30%, C18:70%) HLB:1 ブルーム発生日数:4日
比較例4	ショ糖脂肪酸エステル 構成脂肪酸組成 (C18':73%, 他:27%) HLB:1 ブルーム発生日数:2日
比較例5	ショ糖脂肪酸エステル 構成脂肪酸組成 (C16:32%, C18:24%, C18':42%) HLB:1 ブルーム発生日数:14日
比較例6	ショ糖脂肪酸エステル 構成脂肪酸組成 (C16:45%, C18:11%, C18':43%) HLB:1 ブルーム発生日数:11日

【0015】表中、C16はパルミチン酸を、C18はステアリン酸を、C18'はオレイン酸を表す。

【0016】

【発明の効果】本発明によるソルビタン脂肪酸エステルは安価でかつチョコレートのファットブルーム防止に高い効果を発揮する。